

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-87230

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月16日

C 07 C 13/465  
7/068217-4H  
8217-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インデンの製造方法

⑮ 特 願 昭58-194936

⑯ 出 願 昭58(1983)10月18日

⑰ 発 明 者 佐 久 間 清 北九州市小倉南区大字長行602-123  
⑰ 発 明 者 塩 谷 勝 彦 北九州市小倉北区熊谷4-3-39  
⑰ 発 明 者 石 田 寿 行 北九州市八幡東区帆柱2-3-17  
⑰ 出 願 人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号  
⑰ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

インデンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) インデンを含有するコールタール留分にフェノール類を添加したのち、蒸留してインデンを主成分とする留分を採取し、ついで該留分からフェノール類を除去することの特徴とするインデンの製造方法。

(2) フェノール類がフェノール、o-クレゾール、m-クレゾールおよびp-クレゾールよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである特許請求の範囲第1項に記載のインデンの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 1. 発明の背景

## 技術分野

本発明は、インデンを含むコールタール留分からインデンを製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、インデンを含むコールタール留分をフェノール類を添加したのち、蒸留してイン

デンとフェノール類とからなる留分を得、次いで該留分からフェノール類を除去することによって精製されたインデンを製造する方法に関するものである。

## 先行技術

インデンは、コークス炉ガス軽油から分別される重質軽油あるいはコールタールから分別される軽油、中油等に10~25%程度含有されている。しかし、これらのインデンを含むコールタール留分中には、通常の蒸留によってはインデンと分離することが困難な成分を含んでいるため、蒸留のみによって高純度のインデンを製造することはできない。インデンの蒸留による精製を妨害する成分としてはインダン、ベンゾフラン(クマロン)、ベンゾニトリル、アニリン、フェノール等が挙げられる。これらのうち、フェノールおよびアニリンは、アルカリまたは酸で処理することによって容易に除くことができ、またインダンおよびベンゾフランも精密蒸留を行えばかなりの程度除去することが可能である。ところが、ベンゾニトリル

は中性であるため酸あるいはアルカリで洗浄しても除くことができない。しかも、それぞれの沸点がインデン182℃、ベンゾニトリル191℃と約10℃の差があるにもかかわらず、精密蒸留を行なっても充分に分離することができない。

インデンの分離精製法としてこれまで提案されてきた方法は、インデンを蒸留で濃縮した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、ベンゾニトリルを安息香酸ナトリウムとして除去する方法、フルフラールあるいは $\eta$ -ヘキサノールを加えてインデン以外の成分を共沸除去する方法、液体クロマトグラフィによって分離する方法、あるいは冷却して晶析する方法等がある。水酸化ナトリウムを用いる方法は少量の精製インデンを得るには適した方法であるが、大量に製造しようとするとな副生する安息香酸ナトリウム水溶液の利用あるいは処理が問題となってくる。共沸蒸留法は多量の共沸剤を必要とし、しかも得られるインデン留分の純度90%程度にすぎない。液体クロマトグラフィも多量の原料を処理するには困難が伴う。晶

- 3 -

去した高純度インデンの製造方法を提供することにある。

これらの諸目的は、インデンを含有するコールタール留分にフェノール類を添加したのち、蒸留してインデンを主成分とする留分を採取し、ついで該留分からフェノール類を除去することと特徴とするインデンの製造方法により達成される。

## Ⅱ. 発明の具体的構成および作用

本発明において用いられるインデンを含むコールタール留分としては、コークス炉ガス軽油から分別される重質軽油、コールタール蒸留時に得られる軽油、カルボル油、中油など沸点が大略160～250℃の範囲内にある留分、あるいはこれらの留分をさらに蒸留してインデンを濃縮した留分を挙ることができる。これらの留分にはフェノール類を主成分とする酸性成分と、アルキルピリジン、アニリン等を主成分とする塩基性成分が含まれているが、これらの成分を予め除去しておくことは必ずしも必要ではない。特に、原料中のフェノール類は残しておく方がよい。

- 5 -

析法は高純度品を得ることができるが、原料中のインデン濃度が或程度高くないと回収率が著しく低くなること、-10～-20℃以下に冷却しなければならないことなど工業的に実施するには困難な点が多い。このようにコールタール留分から高純度のインデンを工業的に製造する方法は未だ満足すべき方法が確立されていない。このような理由から、従来はインデンを分離して利用することはほとんど行なわれておらず、インデン留分をそのまま重合させてインデン-クマロン樹脂として利用することがほとんどであった。

しかし、近時医薬品、農業等、ファインケミカルズの原料として高純度インデンに対する市場の要求が高まってきつつある。

## Ⅲ. 発明の目的

したがって、本発明の目的は、新規なインデンの製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、コールタール留分からの高純度インデンの製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、不純物であるベンゾニトリルを除

- 4 -

上記コールタール留分をフェノール類の存在下に精密蒸留を行なうと、その中に含まれているインデンの揮発度がベンゾニトリルに対して相対的に高くなるため、インデンを低沸点留分に、ベンゾニトリルを高沸点留分に分けることが可能となり、ベンゾニトリルの除去されたインデン留分を得ることができる。

フェノール類としてはフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,6-キシレノールおよびその他アルキルフェノール類を用いることができる。この中で、フェノールと*o*-クレゾールは明らかにインデンと共沸混合物を作るため、インデン-フェノールあるいはインデン-*o*-クレゾール混合物を低沸点留分として得ることができ、ベンゾニトリルは高沸点留分として分離することができる。例えば、インデンとベンゾニトリルを含む混合物にフェノールを加えて回分で精留を行なうと、フェノール38重量%、インデン62重量%の共沸混合物が留出し、この間、ベンゾニトリルの留出を抑制できることがわ

- 6 -

かった。したがって、原料中に存在するインデンと共沸するのに十分な量のフェノールを加えて精留すると、ベンゾニトリルを含まないインデン-フェノール留分を高いインデン回収率で得ることができる。o-クレゾールを使用する場合には、インデンとの共沸混合物中のo-クレゾール濃度は10重量%以下でフェノールの場合に比べて低く、ベンゾニトリルの抑制効果はほぼ同等である。p-クレゾールの場合は留出したインデン留分中のp-クレゾール濃度が低く、共沸が起っているか否かは明瞭ではないが、ベンゾニトリルの留出を抑制する効果は認められる。p-クレゾール以上の沸点を有するフェノール類を使用する場合は、インデンとの共沸による効果を期待するよりもベンゾニトリルの揮発度を低下させる効果を利用する形式、例えば、抽出蒸留等の形式をとることが好ましい。

フェノール類の添加量は、上記インデンと共沸組成を形成する量であれば充分であるが、ベンゾニトリルの混入なしにインデンを完全に留出させ

ることは困難であるので、実用上はこれより少量である。しかしながら、本発明の効果を奏するためには、インデン含有留分に対し3重量%以上、好ましくは5重量%以上添加することがよい。原料のインデン含有留分にフェノール類が含まれることがあるが、このような場合であっても、該留分に対し3重量%以上、好ましくは5重量%以上添加することがよい。

このようなフェノール類の存在下に蒸留分離されたインデン留分にはフェノール類を含んでいるため、公知の方法、例えばアルカリ水溶液による抽出法などでこれらを分離すればベンゾニトリルの除去されたインデン留分を得ることができる。

このように、フェノール類を添加してインデンを含むコールタール留分を蒸留することによってベンゾニトリルの除去されたインデン留分を得ることができるので、これをさらに、酸洗浄によりアニリン等の塩基性成分を、アルカリ洗浄によりフェノール等の酸性成分を除去し、精留によってベンゾフラン、インダン等の微量不純物を除くこ

- 7 -

とにより、高純度インデンを製造することができる。

第1図はベンゾニトリルを含むインデン留分からフェノール類添加法により高純度インドールを製造するプロセスの一例であって、比較的小規模でインデンを製造するのに適しており、特に既存のフェノール類のナトリウム塩処理設備を利用できる場合は有利な方法となる。

第1図において、インデンを含むコールタール留分をライン1より、またフェノール類をライン2より回分蒸留装置3の釜4に装入して蒸留を行なう。先づ、軽質留分をライン5より留出させ、ついで留出してくるインデン-フェノール類を主成分とする留分をライン6より採取する。ベンゾニトリルの大部分は釜に残してライン7より排出する。インデン-フェノール類の留分はライン6より攪拌機を備えた洗浄槽8に装入され、ライン9より供給される水酸化ナトリウム水溶液、ライン10より供給される硫酸水溶液およびライン11より供給される水で順次抽出洗浄され、ライ

- 8 -

ン12より廃洗浄液が分離された後、ライン13より回分蒸留装置14の釜15に装入され、精密蒸留に供され、ライン16より軽質留分とライン17より重質留分が除かれ、ライン18より高純度インデンが得られる。

以下実施例について説明する。なお「部」および「%」はすべて重量による。

#### 実施例 1

インデン88.2%およびベンゾニトリル8.0%を含有し、フェノールを含まないタール系重質軽油からのインデン留分3170部にフェノール162部を加え、理論段数50段の充填塔を用い、還流比20で回分精留を行なった。留出率と留出物組成の関係を第2図に示す。同図において曲線Aはインデン、曲線Bはベンゾニトリル、曲線Cはフェノールである。同図から明らかなように、留出率20~75%の間ではほぼ一定の組成を示し、この間はベンゾニトリルが留出していない。

#### 実施例 2

- 9 -

- 10 -

インデン 87.9% およびベンゾニトリル 8.1% を含有し、フェノール類を含まない重質軽油からのインデン留分 3060 部に  $\alpha$ -クレゾール 642 部を加え実施例 1 と同一の条件で蒸留した。結果は第 3 図の通りである。同図において曲線 D はインデン、曲線 E はベンゾニトリル、曲線 F は  $\alpha$ -クレゾールである。同図から明らかなように、インデンと  $\alpha$ -クレゾールがほぼ一定の割合で留出していることとベンゾニトリルの留出が抑制されていることがわかる。

#### 比較例

インデン 79.6% およびベンゾニトリル 10% を含有し、フェノール類を含まない重質軽油からのインデン留分を実施例 1 と同じ条件で蒸留した。結果は第 4 図の通りである。同図において曲線 G はインデン、曲線 H はベンゾニトリルである。同図から明らかなように、インデンとベンゾニトリルの分離は充分でなかった。

#### 実施例 3

コークス炉ガス軽油から得られた重質軽油 32

00 部に  $\alpha$ -クレゾール 160 部を加えて実施例 1 と同じ条件で蒸留し、インデン濃縮油 554 部を得た。これを 10% 水酸化ナトリウム水溶液と 5% 硫酸水溶液で洗浄後水洗し、インデン濃縮油を得たときと同じ蒸留塔を用い還流比 25 で蒸留して精製インデン 242 部を得た。原料、中間品および精製インデンの組成を第 1 表に示す。

(以下余白)

| 第 1 表 (重量%)     | 重質軽油 |         |         |         | アルカリ洗滌後 |         | 精製インデン |        |
|-----------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
|                 | 重質軽油 | インデン濃縮油 | インデン濃縮油 | インデン濃縮油 | インデン濃縮油 | インデン濃縮油 | 精製インデン | 精製インデン |
| インデン            | 1.2  | 2.5     | 2.7     | 0.7     | 2.7     | 0.7     | 0.7    | 0.7    |
| インデン            | 20.3 | 79.7    | 88.9    | 97.5    | 88.9    | 97.5    | 97.5   | 97.5   |
| ベンゾフラン          | 2.9  | 2.1     | 2.4     | -       | 2.4     | -       | -      | -      |
| ベンゾニトリル         | 2.9  | 0.05    | 0.05    | 0.06    | 0.05    | 0.06    | 0.06   | 0.06   |
| アニリン            | 24.1 | 0.8     | -       | -       | -       | -       | -      | -      |
| フェノール+          | 3.5  | 9.9     | 0.4     | 0.6     | 0.4     | 0.6     | 0.6    | 0.6    |
| $\alpha$ -クレゾール |      |         |         |         |         |         |        |        |
| その他             | 45.1 | 4.95    | 5.55    | 1.14    | 5.55    | 1.14    | 1.14   | 1.14   |

\* ナフタリンを含む

#### 実施例 4

コークス炉ガス軽油から得られた重質軽油 3282 部とコールタール留分から水酸化ナトリウム抽出-硫酸分解によって得られるフェノール類であってフェノールおよび  $\alpha$ -クレゾールを主成分とする留分 438 部を混合し、実施例 3 と同様に処理して精製インデン 277 部を得た。原料、中間品および精製インデンの組成を第 2 表に示す。

(以下余白)

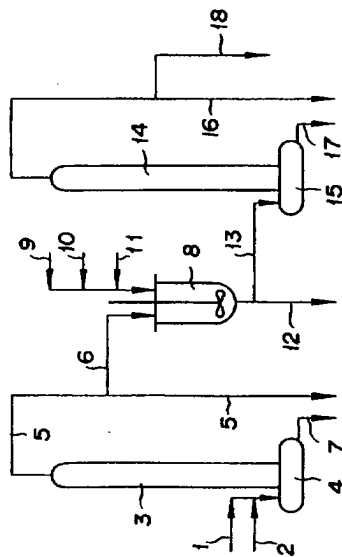
第2表(重量%)

|           | 重質軽油 | フェノール<br>0-クレゾール留分 | インデン<br>濃縮油 | アルカリ洗脱洗<br>インデン濃縮油 | 精製<br>インデン |
|-----------|------|--------------------|-------------|--------------------|------------|
|           |      |                    |             |                    |            |
| インダン      | 1.8  | -                  | 2.5         | 2.9                | 0.1        |
| インデン      | 20.7 | -                  | 77.8        | 86.0               | 97.1       |
| ベンゾフラン    | 3.6  | -                  | 2.7         | 3.2                | -          |
| ベンゾニトリル   | 3.0  | -                  | 0.2         | 0.2                | 0.1        |
| アニリン      | 23.0 | -                  | 0.9         | -                  | -          |
| フェノール+    |      |                    |             |                    |            |
| 0-クレゾール   | 3.5  | 18.3               | 10.2        | 0.2                | 0.1        |
| m,p-クレゾール | 2.3  | 66.6               | 0.2         | -                  | -          |
| その他       | 42.1 | 15.1               | 94.5        | 7.5                | 2.6        |

\*ナフタリンを含む

- 15 -

第1図



## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施の一例を示すフローシートであり、また第2図、第3図および第4図は留出率と留出物組成の関係を示すグラフである。

3 … 回分蒸留装置、 9 … 洗浄槽、  
15 … 回分蒸留装置。

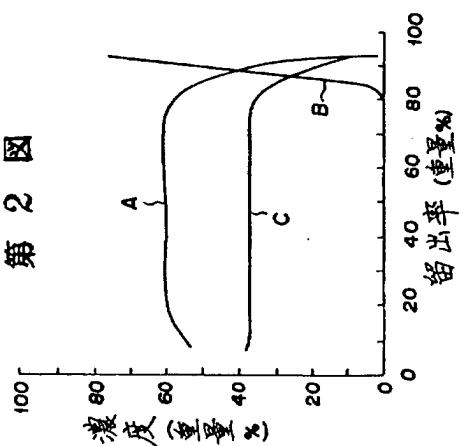
特許出願人 新日本製鉄化学工業株式会社

代理人 弁理士 八田 幹 雄

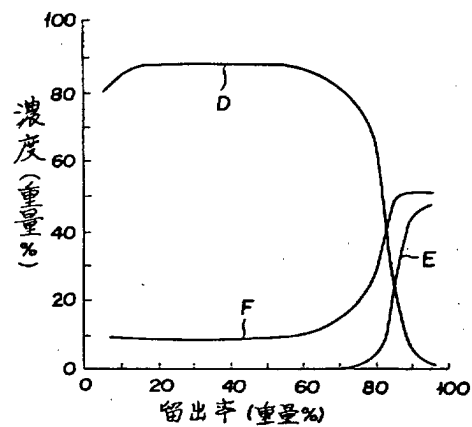


- 16 -

第2図



第 3 図



第 4 図

